SITZUNG VOM 17. JUNI 1858.

Eingesendete Abhandlung.

Über die Entmischung des Weingeistes in Folge spontaner Verdunstung.

Von Dr. **August Vogel** jun.,
k. Universitäts-Professor und Akademiker in München.

(Mit 1 Tafel.)

Eine genauere Kenntniss des Verdampfungsverhältnisses des reinen Alkohols zum Wasser, welches aus einem Weingeiste durch spontane oder absichtliche Verdampfung entweicht, muss für mannigfache technische Fragen nicht ohne Interesse erscheinen, unter anderen bei der Destillation, beim Lagern des Spiritus in Fässern, beim Schaalwerden geistiger Flüssigkeiten etc. Ich habe desshalb durch eine Reihe directer Versuche die näheren Anhaltspunkte für diesen Gegenstand zu ermitteln gesucht. Zunächst begann ich damit, eine gewogene Menge wässerigen Alkohols der spontanen Verdampfung zu überlassen. Nach einigen Tagen wurde die Wägung des Alkohols wieder vorgenommen, dessen specifisches Gewicht genau bei 15,5° C. genommen, und derselbe sodann abermals während einiger Tage der spontanen Verdampfung ausgesetzt.

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes geschah in den von mir zu diesem Zwecke construirten specifischen Gewichtsfläschchen [1]). Da jedoch bei der Füllung und Ausleerung derselben jedesmal ein geringer Verlust an Flüssigkeit stattfinden musste, so wurde dieser

---

[1]) Über die spec. Gewichtsbestimmung von Flüssigkeiten. Gelehrte Anz. 1857. 6. Mai.

durch Zurückwägen [1]) bestimmt, dann aber berechnete ich in den Tabellen die Gehalte an Alkohol und Wasser auf das ursprüngliche der spontanen Verdampfung ausgesetzte Gewicht.

Es erstreckten sich diese Versuche zunächst auf 3 Alkohole von verschiedenem Gehalte, nämlich von 84,64 Gew. Proc., 49,55 Proc. und 10,08 Proc. an absolutem Alkohol. Dies geschah aus dem Grunde, weil allenfallsige Verunreinigungen sich offenbar in dem aus 84,64 procentigen durch spontane Verdampfung auf 10procentigen herabgekommenen Alkohol beträchtlich anhäufen mussten; namentlich gilt dies von Spuren nicht völlig entfernten Fuselöles, wodurch das Resultat der specifischen Gewichtsbestimmung beeinträchtigt werden müsste.

Die Reduction des specifischen Gewichtes auf Gewichtsprocente geschah nach den von Fownes ausgearbeiteten Tabellen, welche sich bei früheren Controlbestimmungen als besonders zuverlässig ergeben hatten.

Die Capacität des zu den specifischen Gewichtsbestimmungen dienenden Fläschchens ergab sich zu:

Spec. Gew. Fläschchen + Stativ + Wasser . .	12,301	Gramm.
„ „ „ + „	5,605	„
i. e. Volumen Wasser	6,696	„

Die erste Versuchsreihe, wobei ein 85 procentiger Alkohol der spontanen Verdampfung ausgesetzt wurde, ergab folgende unmittelbare Wägungen.

Erste Versuchsreihe.

Tara des Verdunstungsgefässes . . . . . 71,26 Gramm.

Nr. 1. Den 4. März.

Gewicht-Brutto [2]) 186,11
Volumen Alkohol-Brutto [3]) . . . 11,207

[1]) Das Zurückwägen ist in den folgenden Tabellen der Kürze wegen mit dem Ausdrucke „nach der Operation“ bezeichnet.

[2]) D. i. Verdunstungsgefäss + Verdunstungsflüssigkeit.

[3]) Fläschchen mit Stativ + Alkohol.

Nr. 2. Den 6. März.

Gewicht-Brutto 159,99
Nach der Operation 159,61
Volumen Alkohol 11,236

Nr. 3. Den 8. März.

Gewicht-Brutto 146,04
Nach der Operation 145,80
Volumen Alkohol 11,255

Nr. 4. Den 10. März.

Gewicht-Brutto 133,52
Nach der Operation 133,29
Volumen Alkohol 11,276

Nr. 5. Den 13. März.

Gewicht-Brutto 116,49
Nach der Operation 116,21
Volumen Alkohol 11,311

Nr. 6. Den 16. März.

Gewicht-Brutto 104,35
Nach der Operation 104,11
Volumen Alkohol 11,358

Nr. 7. Den 19. März.

Gewicht-Brutto 92,72
Nach der Operation 92,42
Volumen Alkohol 11,451

Nr. 8. Den 22. März.

Gewicht-Brutto 83,70
Nach der Operation 83,27
Volumen Alkohol 11,589

Nr. 9. Den 24. März.

Gewicht-Brutto 78,18
Volumen Alkohol 11,79

Hier wurde die erste Versuchsreihe aus den oben angeführten Gründen und auch desshalb, weil das Volumen zur Bestimmung des specifischen Gewichtes zu klein geworden wäre, unterbrochen.

Es folgt nun die 2. Versuchsreihe, wozu 50procentiger Alkohol, absichtlich durch Verdünnen mit Wasser aus dem Alkohol der vorigen Versuchsreihe hergestellt, verwendet wurde.

Zweite Versuchsreihe.

Tara des Verdunstungsgefässes 39,30

Nr. 10. Den 11. März.

Gewicht-Brutto 92,20
Volumen Alkohol 11,761

Nr. 11. Den 12. März.

Gewicht-Brutto 72,24
Nach der Operation 71,66
Volumen Alkohol 11,983

Nr. 12. Den 13. März.

Gewicht-Brutto 61,57
Nach der Operation 61,00
Volumen Alkohol 12,136

Nr. 13. Den 15. März.

Gewicht-Brutto 48,56
Volumen Alkohol . . . . . 12,300.

In dem letzten Versuche dieser Reihe war allerdings nur reines Wasser als Rückstand geblieben, so dass die Reihen damit hätten abbrechen können; um jedoch noch genauere Werthe für die Entmischung solcher Flüssigkeiten, die sehr arm an Alkohol sind, zu gewinnen, wurde noch eine 3. Versuchsreihe mit einem 10procentigen Alkohol ausgeführt.

Dritte Versuchsreihe.

Tara des Verdunstungsgefässes 39,30

Nr. 14. Den 17. März.

Gewicht-Brutto 85,85
Volumen Alkohol 12,194

Nr. 18. Den 22. März.

Gewicht-Brutto	57,20
Volumen Alkohol	12,302

Wir haben hiemit nun die Daten vollständig bei einander, welche uns ein Bild der schrittweisen Entmischung des 85procentigen Alkohols in Folge der spontanen Verdampfung darbieten, um damit das Verhältniss, in welchem dabei Wasser und Alkohol aus dem jedesmal zum Versuche verwendeten Weingeist entweichen, zu überblicken. Berechnet man nun aus den angeführten Wägungen das specifische Gewicht, daraus dann nach Fownes' Tabellen den Gewichts-Procentgehalt an absolutem Alkohol und hieraus endlich wieder den Gehalt an absolutem Alkohol und Wasser in dem jedesmal der Wägung unterworfenen Weingeist, so erhält man folgende tabellarische Zusammenstellung:

Nr. 15. Den 18. März.

Gewicht-Brutto	77,75
Nach der Operation	77,51
Volumen Alkohol	12,251

Nr. 16. Den 19. März.

Gewicht-Brutto	71,40
Nach der Operation	71,11
Volumen Alkohol	12,283

Nr. 17. Den 20. März.

Gewicht-Brutto	66,23
Nach der Operation	65,58
Volumen Alkohol	12,296

Tabellarische Zusammenstellung.

Versuchsreihe	Nr.	Gewicht des Wassers	Specifisches Gewicht	Procentgehalt an absolutem Alkohol	D. h. in der Gesammtmenge Gehalt an		D. h. es verdampfte in dieser Periode ein Alkohol von Procentgehalt
					absolut. Alkohol	Wasser	
1. Versuchsreihe 85 procent. Alkohol.	Nr. 1	114,85	0,8366	84,64	97,21	17,64	90,48
	„ 2	88,73	0,8410	82,92	73,57	15,16	88,91
	„ 3	75,10	0,8438	81,84	61,46	13,64	88,20
	„ 4	62,73	0,8469	80,58	50,55	12,18	86,23
	„ 5	45,74	0,8521	78,48	35,90	9,84	86,83
	„ 6	33,67	0,8592	75,50	25,42	8,25	86,66
	„ 7	21,98	0,8731	69,58	15,29	6,69	82,10
	„ 8	12,93	0,8937	60,79	7,86	5,07	78,83
	„ 9	7,45	0,9237	47.57	3,54	3,91	
2. Versuchsreihe 50 proc. Alkohol.	„ 10	52,90	0,9194	49,55	26,21	26,69	76,60
	„ 11	32,94	0,9525	33,14	10,92	22,02	68,84
	„ 12	22,67	0,9754	17,00	3,85	18,82	
	„ 13	9,67	1,0000	0	—	9,67	—
3. Versuchsreihe 10 proc. Alkohol.	„ 14	46,49	0,9840	10,08	4,69	44,80	38,53
	„ 15	38,39	0,9925	4,31	1,65	36,74	18,99
	„ 16	32,23	0,9973	1,50	0,48	31,75	7,68
	„ 17	27,28	0,9993	0,35	0,10	27,18	
	„ 18	18,56	1,0000	0	0	18,56	

Aus der Vergleichung der Werthe in der letzten Verticalspalte dieser Tabelle wird ein interessantes und technisch höchst wichtiges Verhalten wasserhaltiger Alkohole beim Verdampfen klar. Stets verdampft natürlich ein alkoholreicherer Weingeist, als der zur Verdunstung ausgesetzte. So entwich im Durchschnitt in der Zwischenzeit zwischen den beiden ersten Versuchen, während welcher der Alkoholgehalt von 84,64 auf 82,92 herabsank, ein Alkohol von 90,48 Proc., also ein weit stärkerer. In einem ungleich auffallenderen Maasse findet nun aber dieses Entweichen stärkeren Alkohols, als der ausgesetzte Spiritus, in schwachen weingeistigen Flüssigkeiten Statt. In Nr. 10 entweicht schon aus einem 49,55 procentigen Weingeist, während derselbe auf 33,14 herabsinkt, ein Alkohol von 76,6 Proc. In den letzten Versuche, Nr. 16 und Nr. 17, tritt diese Differenz noch mehr hervor, so dass aus einem (Nr. 16) 1,5proc. Weingeist bis derselbe auf 0,35 herabkömmt, ein 7,68 procentiger Weingeist fortgeht. Dieses Verhalten ist um so beachtenswerther, als dadurch überhaupt die Möglichkeit gegeben ist, durch Destillation einen schwachen Weingeist zu concentriren; denn offenbar müssen auch für die Verdampfung bei höheren Temperaturen analoge Gesetze bestehen. Aus der Kenntniss dieser Gesetze würde eine technisch wichtige Anwendung auf die Spiritusbereitung folgen.

Zur leichteren Übersicht des Vorganges schien es vortheilhaft, die gefundenen und im Vorhergehenden mitgetheilten Werthe als Curve zu verzeichnen. Nimmt man hiebei zunächst das Gesammtgewicht des jedesmal zur Verdunstung ausgesetzten Alkohols als zugehörige Ordinaten auf, so erhält man folgende Ansicht. (Siehe Tafel.)

Man kann sich nun leicht durch directe Anschauung überzeugen, namentlich wenn man die 2. und 3. Versuchsreihe berücksichtiget, dass diese Werthe in der Verzeichnung keine gerade Linie geben, d. h. dass nicht Alkohol und Wasser in einem constanten Verhältniss verdampfen. Theoretisch würde man Ähnliches gefolgert haben, denn es ist klar, dass indem weniger Wasser als Alkohol im Anfange der ersten Versuchsreihe verdampfte, der Wassergehalt sich in dem Rückstande steigern musste und bei der Gleichförmigkeit der Mischung also sich eine nunmehr überwiegende Menge Wasserpartikelchen an der Oberfläche der Verdunstung darbieten müsste.

Eben wegen der Eigenschaft, dass die dichteren aus der Verdunstung resultirenden oberen Schichten niedersinken und dadurch eine beständige Ausgleichung der Mischung durch die ganze Masse herbeiführen, eignet sich Weingeist besonders zum Studium der partiellen Betheiligung verschiedener flüchtiger Liquida an der Verdampfung ihrer Gemische.

Versucht man nun diesen Schluss auf die vorliegenden Beobachtungswerthe anzuwenden, so ergibt sich, wenn wir uns dabei sogleich an ein wirkliches Zahlenbeispiel halten, folgende Betrachtung.

Nimmt man z. B. in der Periode zwischen dem ersten und zweiten Versuch die Verdunstung als gleichmässig an, da in der That dieses Stück der Curve von der geraden Linie nicht merklich abweicht, so erhält man für eine mittlere Abscisse = 101,78 die dem verdunsteten Alkohol und Wasser entsprechenden Werthe: 23,64 und 2,48, d. h. während 23,64 Alkohol verdampften, gingen zugleich 2,48 Wasser fort.

Diesem Werthe der Abscisse entspricht nun eine den Alkohol repräsentirende Ordinate von 85,39; dieses Verhältniss der Verdampfung fand daher Statt bei einem Alkohol von: $\frac{100 \times 85,39}{101,78} = 83,90$ Proc. In diesem Weingeiste lagen also offenbar 83,90 Theilchen Alkohol neben 16,10 Wassertheilchen von gleichen Gewichten Alkohol und Wasser in der Mischung, d. h. von 16,10 Theilen dieser 83,90 verdampfen $\frac{16,10 \times 23,64}{83,90}$ und während dieser Zeit verdampfen 2,48 Theile Wasser. Um also die Alkoholmenge zu finden, die während der Zeit, da ein Theil Wasser verdampft fortgeht unter der Voraussetzung, dass beide gleiche Oberflächen haben, erhält man folgende Gleichung:

$$x = \frac{16,10 \times 23,60}{83,90 \times \ 2,48},$$

$$x = 1,826,$$

d. h., während 1 Theil Wasser verdampft, verdampfen von einer gleich grossen Oberfläche 1,826 absoluter Alkohol.

Führt man nun dieselbe Betrachtung für ein anderes Beispiel obiger Werthe, z. B. für das Mittel zwischen den Beobachtungen Nr. 8 und Nr. 9 aus, so hat man: die mittlere Abscisse = 10,19, für die

mittlere Ordinate = 5,70, d. h. die hier stattfindende Verdunstung bezieht sich auf einen 56,92procentigen Alkohol. Aus diesem verdampfte nun auf 1,16 Wasser 4,32 Alkohol. Es fragt sich abermals, wie viel Alkohol verdampft, während von einer gleichgrossen Oberfläche 1 Theil Wasser verdunstet?

Man hat für diesen Fall:

$$x = \frac{43,08 \times 4,32}{56,92 \times 1,16}.$$

$$x = 2,82.$$

Nimmt man endlich noch als drittes Beispiel die Verdampfungsperiode zwischen Nr. 15 und Nr. 16, so hat man:

Mittlere Abscisse = 35,31
„ Ordinate = 1,06.

Dies entspricht einem Weingeiste von 3·00proc. absolutem Alkohol und man hat sonach wieder:

$$x = \frac{97,00 \times 1,17}{3,00 \times 4,99},$$

$$x = 7,58.$$

Aus dem Vergleiche dieser Werthe ergibt sich das interessante Resultat, dass in schwachem Weingeiste eine weit beträchtlichere Verdampfung stattfindet, bezogen auf die Betheiligung desselben an der verdampfenden Oberfläche, als dieses für stärkeren Weingeist unter demselben Gesichtspunkte der Fall ist. Aus 84procentigem Alkohol verdampfen, wie so eben abgeleitet, 1,826 Theile Alkohol, während von der gleichen Oberfläche 1 Theil Wasser ausgehaucht wird, aus 57procentigem Alkohol schon 2,82 Theile Alkohol und aus einem Alkohol von 3 Procenten 7,58 Theile Alkohol. Das eine Extrem dieses Falles würde der nahezu absolute Alkohol sein, bei welchem ja bekanntlich für die vorliegenden Bedingungen eine Wasseranziehung aus der Atmosphäre stattfindet. Die zunächst über der Oberfläche stehende mit Wasser gesättigte Luftschicht bleibt sich im Anfange und Ende des Versuches gleich, in ihr können aber bei geringerem Alkoholgehalt grössere Antheile, ähnlich wie im leeren Raume, diffundiren. In dieser Weise lassen sich die bei abnehmendem Alkoholgehalt der Mischung wachsenden Werthe für x erklären.

Wenn man die Umstände berücksichtigt, unter welchen die Verdunstung von Statten geht, so muss man namentlich beachten, dass dieselbe in atmosphärischer Luft, die also bis zu einem gewissen Grade mit Feuchtigkeit beladen ist, vor sich geht. Findet nun aber die Diffusion verschiedener Gase gerade so Statt wie im luftleeren Raume, so ist klar, dass der Alkoholdampf sich in die Atmosphäre gerade so wie in den leeren Raum diffundiren werde, dagegen wird dies beim Wasser nicht der Fall sein, welches vielmehr unter einem der Hygroskopicität der Luft entsprechenden vermehrten Drucke verdunsten wird. Bei der spontanen Verdampfung weingeistiger Flüssigkeiten muss daher stets der Feuchtigkeitsgrad der Luft von entschiedenstem Einflusse sein und bei einer erschöpfenden Behandlung dieser Frage wäre jenem Factor ganz besonders Rechnung zu tragen. Ein anderer Fall ist die Verdampfung in geschlossenen Gefässen, wie bei Destillationen, wo sie in der mit den Gasen selbst gesättigten Atmosphäre oder im leeren Raume vor sich geht.
